

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-238416

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	6/04	A		
	6/46	A		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-25445

(22)出願日 平成6年(1994)2月23日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 大家 義信

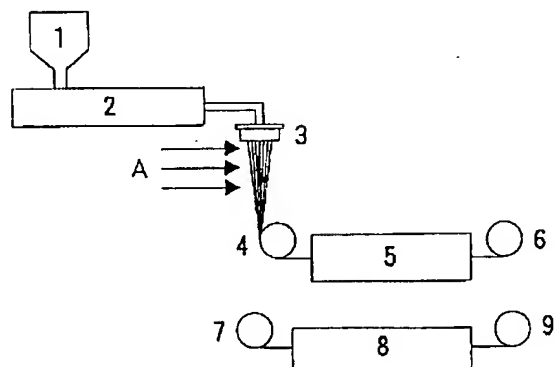
滋賀県大津市壱田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 高強度ポリエチレン繊維の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、乾式紡糸法において従来技術より高い強度を有する高強度ポリエチレン繊維を得るための溶媒除去方法を提供することにある。

【構成】 紡糸金口より押し出されたポリマー溶液を第一延伸槽で延伸する前に、紡糸筒において加熱気体を吹き付けることにより積極的に溶媒を除去する紡糸方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 超高分子量ポリエチレン重合体を5ないし50重量部と揮発性溶剤を95ないし50重量部含む混合体を加熱溶解し、溶解物を紡出した後溶剤を積極的に除去し、その後延伸して強度35g/d以上の強度を有する高強度ポリエチレン繊維の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、加熱気体を用いて溶媒を積極的に除去する高強度ポリエチレン繊維の製造方法。

【請求項3】 請求項2において溶媒を積極的に除去する際に、少なくとも2段階の温度又は風速に調整された気体流にて、溶剤が除去されることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維の製造方法。

【請求項4】 請求項1において延伸を行う際、溶媒を除去しつつ延伸を行うことを特徴とする高強度ポリエチレン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばコンポジット補強材、ロープ、釣り糸、防弾材などの高い強度を必要とする用途に適している高強度ポリエチレン繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】高強度ポリエチレン繊維を製造する従来の方法においては、超高分子量のポリマーを溶剤に溶解して紡糸するいわゆる「ゲル紡糸法」なる手法が、例えば特公昭60-47922号公報や特公平1-24887号公報などに開示されている。しかしながら従来技術は、紡糸において溶剤をできる限り除去しないことが必要で、積極的に溶媒を除去した場合、例えば特公平1-24887号公報の比較例に見るように延伸に好ましくないとされてきた。

【0003】延伸の前に積極的に溶剤を抽出ないし洗浄する技術としては特公昭58-5228号公報にその開示が見られるが、この先行技術も紡出してから一度冷却されるまではほとんど溶剤が除去されていなかった。かかる冷却までに溶剤を実質上除去できないのはエネルギー的にロスが大きくなり、効率的な製造方法が求められてきた。溶媒をほとんど除去せずに冷却、巻き取りを行うと延伸工程以降で溶媒を完全に除去することが困難になる。

【0004】また、溶媒をほとんど除去せずに高温で延伸を行うと融着が生じるため、延伸槽の温度を下げる必要があるが、低温では強度の優れたポリエチレン繊維を得るために必要な高延伸倍率で延伸することが不可能となる。また多段延伸を行うにしても、一段目で延伸倍率を高くすることができなければ、高強度を得るためには二段目以後でかなり高い延伸倍率で延伸することが必要となるが、ポリマーの緩和時間より変形速度が大きくなり延伸できなくなるといった問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した問題点に基づき本発明では、高い強度を有するポリエチレン繊維を安定に製造するための製造技術を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、超高分子量ポリエチレン重合体を5ないし50重量部と揮発性溶媒を95ないし50重量部含む混合体を加熱溶解し、溶解物を紡出した後、溶媒を積極的に除去しその後延伸して強度35g/d以上の強度を有する高強度ポリエチレン繊維の製造方法を提供する。

【0007】また上記製造方法における溶媒除去の際、加熱気体を用いて積極的に除去する方法、または少なくとも2段階の温度又は風速に調整された気体流にて溶剤が除去される高強度ポリエチレン繊維の製造方法を提供する。

【0008】また上記製造方法の延伸工程において溶媒を除去しつつ延伸を行うことを特徴とする高強度ポリエチレン繊維の製造方法を提供する。

【0009】本発明における超高分子量ポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にはエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体との共重合体であってもよいし、これらの共重合体同士、あるいはエチレンホモポリマーと共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよいし、もちろんエチレン単独のホモポリマーであっても良い。

【0010】かかる超高分子量ポリエチレンは、一般に前述した「ゲル紡糸法」なる方法により紡糸される。例えば紡糸ノズルを通して溶解物を押し出すすると延伸用フィラメントが得られる。押し出された溶解物は加熱気体により溶媒を除去される。加熱気体の温度は好ましくは50℃ないし130℃、さらに好ましくは60℃ないし120℃で用いるのがよい。上記範囲よりも温度が低いと溶媒除去が不十分となり、延伸工程において融着しやすくなる。また延伸槽温度を下げる必要性から延伸槽で高延伸倍率で延伸することが不可能となる。また上記範囲よりも温度が高いと繊維の物性が低下する。風速は0.2m/秒ないし2.0m/秒、さらに好ましくは0.5m/秒ないし1.5m/秒で用いるのが良い。上記範囲よりも風速が低いと溶媒除去が困難となり、また風速が高いと繊維の斑が大きくなる。

【0011】また気体流を二段階以上の温度、風速で用いるときは、一段目の気体流温度は10℃ないし50℃、さらに好ましくは20℃ないし40℃が良い。上記範囲より温度を下げるのは設備上困難であり、またノズルが冷却される恐れがある。また上記範囲より気体流温度を高くすると優れた強度を有する繊維が得られにくくなる。一段目以後の気体流温度は60℃ないし130

て、さらに好ましくは90℃ないし120℃とするのが良い。上記範囲より温度が低いと溶媒除去が不十分となり延伸工程において融着しやすくなる。上気範囲よりも温度が高いと重合体の劣化の原因となる。風速は0.2m/秒ないし2.0m/秒さらに好ましくは0.5m/秒ないし1.5m/秒で用いるのが良い。上記範囲より風速が低いと溶媒除去が困難となり、また風速が高いと繊維の斑が大きくなる。

【0012】本製造法で言う積極的に溶媒を除去するとは40%以上、好ましくは50%以上除去することを言う。上記規定より溶媒含有量が高いと延伸工程で融着し易くなり、融着を防ぐため延伸槽温度を下げると延伸性が低下し、最初の延伸工程での延伸速度を上げることができないために高強度の繊維を得ることができない。

【0013】この様にして得られた未延伸成形体を延伸処理する。本発明において延伸操作は一段ないし二段以上の多段で行う。延伸倍率は各延伸槽で2ないし10倍、特に3ないし8倍で延伸操作を行うことが可能である。二段以上の多段延伸を行う場合、通常前延伸槽の温度より高い温度に設定する。

【0014】本発明の高強度ポリエチレン繊維の製造方法の一例を図1の工程図に示す。図1において3はノズルであり、加熱溶解された超高分子量ポリエチレン、揮発性溶剤溶液は3より紡出され、延伸する前に加熱気体により溶剤を積極的に40%以上除去する。紡糸筒を通過した糸状は4の駆動ローラーを通じてオンラインで延伸槽に送られる。延伸槽は被延伸物の融点近くまで加熱されており、延伸されると同時に残存溶剤も除去され、駆動ローラー6により巻き取られる。巻き取られたポリエチレンフィラメントは必要であれば更に1段以上で多段延伸される。

【0015】本発明のポリエチレン繊維製造方法の他の好適な例の工程図を図2に示す。図2において紡出ノズル、駆動ローラー、延伸槽の配置等は図1と変わりはないが、この例の特徴は紡出直後の溶解物が紡糸筒を通過する際、二段階の温度、風速に調整された気体流により溶剤が除去されるところにある。この方法によれば一段目の気体温度を二段目より低く設定することにより、溶剤を多量に含んだ状態で固化し、その後二段目の気体流の温度を高く設定することにより積極的に溶剤を除去するため、より良好な繊維構造が形成され、かつ延伸槽で高延伸倍率で延伸することが可能となる。本発明で用いた評価項目は以下の手順でおこなった。

【0016】(強度) 本明細書での強度はオリエンテック社製「テンシロン」を用い、試料長200mm、延伸速度100%/分の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度20℃、相対湿度65%条件下で測定し曲線の破断点での応力を強度(g/d)として求めた。なお、各値は10回の測定値の平均値を使用した。

【0017】(極限粘度) 135℃デカリンにてウベロ

ーデ型毛细粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その粘度の濃度にたいするプロットの最小2乗近似で得られる直線の原点への外挿点より極限粘度を決定した。測定に際し、原料ポリマーがパウダー状の場合はその形状のまま、パウダーが塊状であったり糸状サンプルの場合は約5mm長の長さにサンプルを分割または切断し、ポリマーに対して1wt%の酸化防止剤(商標名「ヨシノックスBHT」吉富製薬製)を添加し、135℃で4時間攪はん溶解して測定溶液を調整した。

10 【0018】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

極限粘度が18.5、主鎖炭素原子1000個あたり0.8個のメチル分岐を有する超高分子量ポリエチレンを10重量部とデカヒドロナフタレン90重量部を混合したスラリー状液体をスクリー型押し出し機(30mmφ)に供給した。引き続き押出機により溶解物を0.7φ、96孔のノズルより温度175℃で押し出した。その後紡出した糸条に長さ1mの紡糸筒で温度90℃、風速1.0m/秒の加熱気体をあてることにより溶媒を除去しながら75m/分で駆動ローラーにより引き取った。紡糸筒を出た糸条の溶媒含有量は76重量部であり、元の溶媒の65%除去することができた。このようにして得られた未延伸糸をオンラインで温度135℃に設定した一段延伸槽において溶剤を除去しつつ延伸倍率3倍で延伸した。得られた延伸糸の残存溶剤は1%以下であった。一段目で延伸した糸をさらに145℃に調節された二段延伸槽で延伸速度250m/分の高速度で延伸したところ、5.5倍まで延伸することができ強度45g/dの高強度ポリエチレン繊維が得られた。

30

【0019】実施例2

スラリー調整、押し出し条件は実施例1で示したとおりであるが、溶媒除去において気体流温度を二段階にわけて紡糸を行った。つまり紡出直後の混合溶解物に一段目で温度30℃、風速1m/秒の気体流を長さ1mの紡糸筒で糸条に吹き付けた後、温度120℃、風速1m/秒の気体流を長さ1mの紡糸筒で吹き付けた。紡糸筒を出た後の未延伸糸の溶媒含有量は75部であり、元の含有量の60%を除去することができた。これを実施例1と同様な条件で延伸を行ったところ6.5倍まで延伸することができ、強度50g/dの高強度ポリエチレン繊維を得ることができた。

40

【0020】比較例1

実施例と同様な条件でノズルより溶解物を押し出した後、紡糸筒において温度25℃、風速1.0m/秒の気体を吹き付けた。紡糸筒を出た直後の未延伸糸は85重量部の溶媒を含んでいた。この未延伸糸を実施例1で示した条件で延伸すると融着した。また延伸槽の温度を100℃まで下げると延伸倍率3倍で延伸することができ

50

5

なかった。そのため一段延伸槽で温度100℃、延伸倍率を2倍で延伸した。これを実施例と同様の延伸条件で二段延伸を行ったところ、延伸倍率6倍まで延伸できたが、総延伸倍率（一段延伸倍率×二段延伸倍率）が実施例で示した延伸糸より低いものしか得られず、強度33g/dのポリエチレン繊維しか得ることができなかった。

【0021】

【発明の効果】本発明の紡糸口金よりポリマー溶液を気体中に紡糸し、糸条を形成させる乾式紡糸法において、延伸槽で延伸を行う前に紡糸筒において溶媒を積極的に

6

除去することにより、従来知られている技術より優れた物性の繊維を安定に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

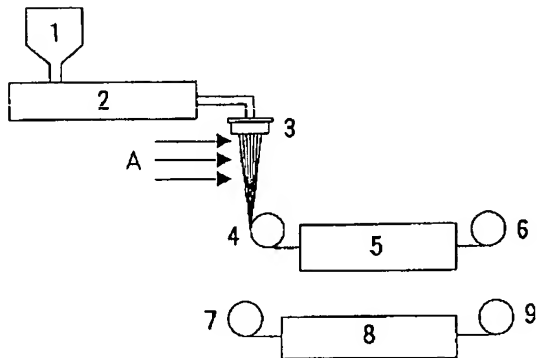
【図1】本発明の製造方法に係る製造装置の概略図。

【図2】本発明の製造方法に係る製造装置の概略図。

【符号の説明】

1：スラリータンク、2：押出機、3：ノズル、4、6、7、9：駆動ローラ
5：第一延伸槽、8：第二延伸槽、A：加熱気体、a：加熱気体1、b：加熱気体2

【図1】



【図2】

